

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02885821  
PRODUCTION OF QUARTZ GLASS

PUB. NO.: 01-183421 [JP 1183421 A]  
PUBLISHED: July 21, 1989 (19890721)  
INVENTOR(s): TANAKA HIDEJI  
SHIMIZU TAKAAKI  
APPLICANT(s): SHIN ETSU CHEM CO LTD [000206] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 63-008841 [JP 888841]  
FILED: January 19, 1988 (19880119)  
INTL CLASS: [4] C03B-008/02; C01B-033/145; C03B-020/00  
JAPIO CLASS: 13.3 (INORGANIC CHEMISTRY -- Ceramics Industry); 13.2 (INORGANIC CHEMISTRY -- Inorganic Compounds)  
JOURNAL: Section: C, Section No. 646, Vol. 13, No. 466, Pg. 138, October 20, 1989 (19891020)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a large-sized thick-walled transparent quartz glass in high yield with good reproducibility, by preparing a mixed sol from specific two kinds of sols, gelatinizing the sol, drying and calcining the resultant gel by a sol-gel method.

CONSTITUTION: A mixture of an alkoxysilane with water is hydrolyzed in the presence of an acidic catalyst to provide a homogeneous linear polysiloxane sol solution, which is then mixed with a spherical fine particulate silica suspension sol obtained by hydrolyzing an alkoxysilane in the presence of a basic catalyst to prepare a mixed sol. The obtained mixed sol is subsequently gelatinized to afford a wet gel, which is then dried and calcined. The mixing ratio of the alkoxysilane to the water in the above-mentioned linear polysiloxane-like sol solution is preferably  $0.5 \leq \text{water/alkoxysilane} \leq 3.0$ . Alkoxides of various metals as a dopant may be added to the alkoxysilane in hydrolyzing thereof.

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-183421

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)7月21日

C 03 B 8/02

7344-4G

C 01 B 33/145

6570-4G

// C 03 B 20/00

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

⑮ 発明の名称 石英ガラスの製造方法

⑯ 特 願 昭63-8841

⑰ 出 願 昭63(1988)1月19日

⑱ 発 明 者 田 中 秀 二 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内

⑲ 発 明 者 清 水 孝 明 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内

⑳ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 山本 亮一 外1名

## 明 細 書

## スの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は石英ガラスの製造方法、特にソルゲル法によって再現性よく、高い歩留りで大型の透明な石英ガラスを得る方法に関するものである。

(従来技術)

近年、光学用、光通信用などに使用され始めた高純度の合成石英の製造法には大別して高温合成法と低温合成法がある。

この高温合成法は $SiCl_4$ 、 $Si(OR)_4$ などの揮発性のけい素化合物を酸水素火炎中で火炎加水分解するか、酸素と共にプラズマ炎中で酸化分解し、生成したシリカをターゲット上に透明熔融状態で、または不透明な多孔質状態で成長させ、ついでこの透明棒状母材については抵抗加熱などの電気加熱で高温下に塑性成形し、切断、研削、研磨して所望の形状に仕上げ、不透明多孔質棒状母材については電気加熱炉中で焼結して透明ガラス化したのち透明棒状母材と同様の方法で製品化されるのであるが、これには①母材成長のための酸水素火

## 1. 発明の名称

石英ガラスの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. アルコキシシランと水との混合物を酸性触媒の存在下で加水分解して得た均一の線状ポリシロキサンゾル液に、アルコキシシランを強基性触媒の存在下で加水分解して得た球状シリカ微粒子懸濁液ゾルを混合して混合ゾルを作り、ついでこれをゲル化して湿式ゲルとしたのち、これを乾燥して乾燥ゲルとし、この乾燥ゲルを焼結してガラス化することを特徴とする石英ガラスの製造方法。
2. 上記線状ポリシロキサン状のシリカゾル液のアルコキシシランと水との混合比がモル比で $0.5 \leq \text{水} / \text{アルコキシシラン} \leq 3.0$ である特許請求の範囲第1項記載の石英ガラスの製造方法。
3. アルコキシシランがドーパントとしてのけい素以外の金属アルコキシドを含有するものである特許請求の範囲第1項または第2項記載の石英ガ

炎、プラズマ発生に多大のエネルギーが必要とされるし、塑性成形時に2,000℃近くまで昇温させる必要があるため、これにも多大のエネルギーが必要とされる。③光通信などのために得られる石英ガラスには屈折率制御用のドーパントが添加されるが、この場合には上記したような高温工程でドーパントが揮散するためその固定化率が極めて低くなる。④最終成形品を得るまでの工程が長く、したがって経済性がわるい、という不利がある。

このため、最近ではゾルーゲル法と呼ばれている低温合成法が注目されている。このゾルーゲル法は基本的には①アルコキシシランをアルコール溶液中で塩酸などの酸性触媒またはアンモニアなどの塩基性触媒の存在下で加水分解して均一なゾルを得たのち、加温などの条件下でゲル化して湿性ゲルとし、ついでこれを乾燥して乾燥ゲルとしてからこれを焼結してガラス化する方法（特公昭59-9497号公報参照）であるが、これについては②1 $\mu$ m以下の微細なシリカ粒子が水などに分散懸濁した溶液にゲル化触媒となる酸または

塩基を加え、ゲル化して湿性ゲルとし、ついでこれを乾燥、焼結してガラス化するか、またはこの微細シリカ粒子懸濁液中の分散媒を揮発させてシリカ乾燥体を作り、これを焼結してガラス化する方法（J. Amer. Ceram. Soc., 66(10), 683(1983)参照）が提案されており、さらには③ドーパントを含有するアルコキシシランを酸性触媒の存在下で加水分解して得たゾル液と、アルコキシシランをアンモニアの存在下で加水分解して得た球状シリカ微粒子を含む溶液とを混合し、このゾル溶液を両筒状回転容器中で回転させて湿式ゲルとし、ついで乾燥してこれを乾燥ゲルとし、焼結してガラス化する方法（特開昭61-91033号公報参照）が提案されている。

しかして、このゾルーゲル法については乾燥ゲルの焼結によるガラス化工程が1,000～1,500℃と上記した高温合成法に比べて低温でよいので高温合成法よりも大巾にエネルギーが節約されるという利点があり、これにはまたその工程が比較的低温で行われるのでここに添加されるドーパントが略々100%の収率で固定化されるし、

このガラス体の成形はそのゲル化を所望の形状の容器内で行なわせれば所望の形状のものを成型、切断、切削などの加工操作なしで容易に得ることができるという有利性がある。

したがって、このゾルーゲル法は上記した高温成形法にくらべて技術的、経済的にすぐれたものであるけれども、これには例えば上記した①法には1,000～1,200℃という比較的低い温度での焼結ガラス化でも透明なガラス体を得られるものの、これには乾燥時および焼結時にガラス体に割れや発泡現象が生じ易く、したがって大型のガラス体を得がたいという不利があるし、②法には発泡現象は生じないものの、乾燥工程において割れが生じ易いために大型ガラス体は得難く、これにはまた透明ガラス化温度が1,500℃と比較的高くなるという不利があり、さらに③法には割れの発生が少なく、焼結ガラス化温度も1,300℃前後と比較的低温で済むけれども、焼結ガラス化時に時々発泡が生じるという不利があり、さらには得られるガラス体が透明化せず、不透明なものとなることがあるために再現性に乏

しく、歩留りよく透明ガラス体を得ることが難しいという欠点がある。

#### （発明の構成）

本発明はこのような不利を解決したゾルーゲル法による石英ガラスの製造方法に関するものであり、これはアルコキシシランと水との混合物、好ましくはモル比が0.5 $\leq$ 水/アルコキシシラン $\leq$ 3.0であるものを酸性触媒の存在下で加水分解して得た均一な球状ポリシロキサンゾル液に、アルコキシシランを塩基性触媒の存在下で加水分解して得た球状シリカ微粒子懸濁液ゾルを混合して混合ゾルを作り、ついでこれをゲル化して湿式ゲルとしたのち、これを乾燥して乾燥ゲルとし、この乾燥ゲルを焼結しガラス化することを特徴とするものである。

すなわち、本発明者らは前記したゾルーゲル法の③法において割れ、結晶化、発泡現象の生じる原因について検討したところ、これは酸性触媒の存在下で加水分解して得たゾル液とシリカ微粒子を含有するゾル液との混合ゾル液はこのシリカ微粒子の重量濃度がたかだか30重量%と低いた

めにこれから得られる湿性ゲル、乾燥ゲルが機械的強度の低いものとなるし、さらにこのシリカ微粒子が粒径 $1\mu$ 以下のものであるために大型で肉厚の成形品を得るための大型のバルク中での乾燥速度が不均一となり、したがってバルク中での応力に耐え切れず乾燥工程で割れが生じ、この乾燥速度はゲル体乾燥表面付近で速く、それ以外とところが遅くなるためにゲル体が乾燥工程でそりなどの変形現象を起すということ、また、こゝに使用される酸性加水分解ゾルは $H_2O$ /アルコキシシランのモル比が4以上のものの加水分解で得られるものであるために、こゝに得られるゾル体はこの加水分解で得られるシロキサン高分子がクラスター状または粒状のものとなってこれから得られる湿性ゲル、乾燥ゲルは機械的強度の低いものとなるし、湿性ゲルから乾燥ゲルにいたる工程で大きな収縮率を伴うために $2cm$ 以上の肉厚の透明石英ガラスを得ようとするとゲル内部の細孔径が小さいために毛細管力にゲル体の強度が耐えられず乾燥工程で割れが生じるということを確認し、この対策について種々検討した結果、酸性加水

解の存在下で加水分解してゾル液を作り、これをアルコキシシランを塩基性触媒の存在下で加水分解して得た、球状シリカ微粒子含有懸濁ゾル液と混合して混合ゾルを作るのであるが、この方法は基本的には公知の方法で行なえばよい。

したがって、こゝに使用されるアルコキシシランは一般式 $Si(OR)_4$ で示され、Rが炭素数1~4のアルキルであるアルコキシシラン、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メトキシトリエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、トリメトキシエドキシシランなどとすればよい。この酸性加水分解はこのアルコキシシラン1モルをこのアルコキシシランと相溶性のある有機溶剤中にはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類の10モル以下に溶解してから、これに水と塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸または酢酸などの有機酸から選択される酸性触媒 $0.1 \times 10^{-3} \sim 100 \times 10^{-3}$ モルを添加し、これらを大気圧下または密閉状態とした加熱下において $0 \sim 50^\circ C$ の温度で

解ゾルの製造時に $H_2O$ /アルコキシシランのモル比を減少させ、これを $0.5 \leq H_2O$ /アルコキシシラン $\leq 3.0$ の範囲とすると、この加水分解で得られるゾルが高分子状の球状ポリシロキサンとなり、実在性を示すものとなるので、これにアルコキシシランを塩基性触媒の存在下で加水分解して得た球状シリカ微粒子懸濁ゾルを混合して得られる混合ゾル、これから作られる湿性ゲル、乾燥ゲルはいずれも球状シリカ粒子群に線状ポリシロキサン高分子が固着、絡むことによってゲル体の強度が飛躍的に向上して機械的強度の強いものとなる。したがって混合ゾル液のシリカ微粒子濃度がたかだか30重量%でありながら乾燥工程における割れが防止されるし、焼結工程における白色結晶化、発泡も防止されるので、これによれば大型で肉厚の透明石英ガラスを再現性よく、高い歩留りで得ることができることを見出し、各工程についてのより詳細な研究を進めて本発明を完成させた。

以下本発明の方法を工程毎に詳述する。

本発明の方法はまずアルコキシシランを酸性触

媒すればよいが、本発明の方法ではこゝに添加される水分とアルコキシシランとのモル比が0.5以下では、線状ポリシロキサン高分子を形成するのに長時間を要し、また未反応-OR基がシリカゾル中に多量に残留してしまい、球状シリカ微粒子との固着力にとぼしくゲルの強度が低下してしまうので、 $0.5 \leq H_2O$ /アルコキシシラン $\leq 3.0$ の範囲、好ましくは $1 \leq H_2O$ /アルコキシシラン $\leq 2$ の範囲とすることが必要とされる。

これは水とアルコキシシランのモル比をこの範囲内とせず、このモル比を3以上、特に4以上とすると、このアルコキシシランの加水分解で生成されるオルガノポリシロキサンが式

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = K/\rho$$

(こゝに $\eta_{sp}$ は比粘度、Cはシリカ濃度、 $\rho$ は粒子密度、Kは常数を示す)

で示されるアインシュタインの式によって示される。その形状はクラスター状あるいは粒状となるためこのゾル液より得られるものは機械的強度の弱いものとなるが、このモル比を $0.5 \leq H_2O$ /

アルコキシシラン≦3.0とするとこのアルコキシシランの加水分解で生成されるオルガノポリシロキサンは式

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = (\eta) + k(\eta)^2 C$$

(こゝに $\eta_{sp}$ は比粘度、 $\frac{\eta_{sp}}{C}$ は還元粘度、Cは

濃度、 $(\eta)$ は固有粘度、kは常数を示す)

で示されるハギンスの式によるものとなって還元粘度—シリカ濃度のプロットが勾配をもつ直線で示されるようになり(X線小角散乱測定の結果もこれを裏付いている)、高分子状の線状ポリシロキサンとなることが確認され、したがってこのものは曳糸性を示すものとなる。このようにして得られたゾルおよびこれを含んだ後述する湿性ゲル、乾燥ゲルは機械的強度の大きいものとなる。

なお、この加水分解時にアルコキシシランに各種金属のアルコキシサイド、例えば $PO(OR)_3$ 、 $Ti(OR)_4$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $B(OR)_3$ 、 $Ge(OR)_4$ 、 $Zr(OR)_4$ 、 $Nd(OR)_3$ 。(こゝにRは上記に同じ)で示されるドーパント剤を添加することは任意とされる。

ものとするのがよい。また、このようにして得られた微粒状シリカを含有する溶液は蒸留操作によってそのシリカ濃度を50重量%程度にまで濃縮することがよく、これには単蒸留、特に減圧単蒸留で水、溶媒およびアンモニアを留去してpHを8以下とし、シリカ濃度を50重量%以下、好ましくは25~40重量%とすればよい。

このようにして得られた酸性触媒の存在下で加水分解した線状ポリシロキサンを含有するゾル液とシリカ濃度が50重量%以下でpHが8以下とされたシリカ微粒子含有ゾル液との混合は、この酸性加水分解ゾル液を攪拌しながらこゝにシリカ微粒子含有ゾル液を添加するか、シリカ微粒子含有ゾル液を攪拌しながらこゝに酸性加水分解ゾル液を添加すればよいが、この混合時における急激なゲル化をおさえるためにはこれを氷冷下で行なうのがよく、この攪拌も気泡の混入を避けるためにゆるやかなものとするのがよい。また、この両液の混合比は酸性加水分解ゾルを(a)液とし、球状シリカ微粒子含有ゾル液を(b)液としたときそれぞれのシリカ重量を $SiO_2(a)$ 、 $SiO_2(b)$ とする

また、このアルコキシシランを塩基性触媒の存在下で加水分解してシリカ微粒子を含有するゾル液を作るには、アルコキシシラン1モルに対して水2~20モル、溶媒5~100モル、アンモニア0.1~10モルと必要量のドーパントとを添加し、0~50℃で加水分解すればよい。この場合、アンモニアはアルコキシシランの加水分解で生成したシリカを粒径の揃った球状粒子とする作用をもっているため、これによれば0.1~2 $\mu$ mの粒径をもつシリカ微粒子を含む溶液が得られる。この粒径はこの温度を20~45℃、アルコキシシランをテトラメトキシシランとすれば0.01~0.1 $\mu$ mの範囲とすることもできるが、この粒径は0.05 $\mu$ m以下とすると乾燥ゲルが細孔径の小さいものとなってゲル内部に難しよう水やアルコールが残留して焼結ガラス化時に発泡や焼結化の原因となる。ゲルの強度が弱くなって乾燥工程で割れが生じ、1.0 $\mu$ mより大きいとゲル化以前に自然沈降してゲル内部にシリカ濃度の分布ができて収縮率が不均一化し、乾燥工程で割れてしまうので、これは0.05~1.0 $\mu$ mの範囲の

と $SiO_2(a)/SiO_2(b) < 0.1$ では(a)液が少ないために補強材となる球状シリカ微粒子同志を結合させるのに十分なシロキサン結合がつかれないために乾燥工程で割れ、クラックが発生し、 $SiO_2(a)/SiO_2(b) > 6.0$ では(b)液が少なすぎて球状シリカ微粒子の緻密度が薄くなり、乾燥工程で割れ、クラックが発生するので、これは $0.1 < SiO_2(a)/SiO_2(b) < 6.0$ の範囲とすることがよい。

また、混合後の混合ゾル液のシリカ濃度はそれが10重量%以下では球状シリカ微粒子同志を結合させるのに十分なシロキサン結合をつくることができず、乾燥工程でこの混合ゲルが大きく収縮して割れ、クラックが発生するようになり、50重量%以上とすると混合後のpHにもよるがゲル化し易くなり、氷冷下で混合してもその後の操作ができなくなってしまうので10~50重量%の範囲のものとするのがよい。なお、この混合ゾルのpHは酸性加水分解ゾルが酸性であり、球状微粒子シリカゾルのpHが8~8であるので大略pH=2~6のものとなるが、このゾルをゲル化するときのゲル化時間に影響をもつ因子が温度、pH

値であり、温度との関係上一般的にこのpH値を決めることはできないけれども最も好ましいゲル化のためのpH値が3~5とされることから、このものは予じめ酸、アルカリとしてのアンモニアを添加してこのpH値を調整しておくことがよい。

本発明の方法ではこのようにして得られた混合ゾルをゲル化し湿式ゲルを得、乾燥して乾燥ゲルとし、これを焼結ガラス化するのであるが、この混合ゾルのゲル化は昇温によって行えばよい。しかし、このゲル化は温度の高い速度で進行するが、余り高温とすると溶媒が沸騰現象を起こして強性ゲルが割れてしまうので、これは密閉系において30~80℃に加熱して行なわせることがよい。

また、この湿式ゲルを乾燥して乾燥ゲルとするためには、この湿式ゲル中に含有されている水およびアルコールなどの残留溶媒を除去する必要があるのであるが、ゲル内部での加水分解、重合反応を促進させる必要があることから、これは密閉系でできるだけ長い時間をかけて、できるだけ高温で行なうことがよい。しかし、余り高温にす

この乾燥ゲルは10~100℃/時の昇温速度で室温から1,100℃まで段階的に昇温させて上記した各種の処理を行なったのち、焼結ガラス化することがよい。なお、この焼結ガラス化は1,100~1,200℃に加熱して細孔を開孔させたのち減圧下又はH<sub>2</sub>ガス雰囲気下に1,200~1,400℃で30分以上加熱することによって行なえばよく、これによれば透明な石英ガラスを容易に再現性よく、かつ効率よく得ることができる。

本発明の方法は上記したように、モル比が0.5≦水/アルコキシシラン≦3.0であるアルコキシシランと水との混合物を酸性触媒の存在下で加水分解して高分子の線状ポリシロキサンゾル液を作り、これにアルコキシシランを塩基性触媒の存在下で加水分解して得た球状シリカ微粒子懸濁液ゾルを混合して混合ゾルを作ったのち、これをゲル化し湿式ゲルを得、乾燥して乾燥ゲルとし、ついでこれを焼結してガラス化するのであるが、これによれば酸性加水分解ゾルが高分子の線状ポリシロキサンを含むものとなるので、これを球状

と溶媒の沸騰現象によって割れが発生するので生産性向上を図るということから30~80℃で1~3日間熟成したのち、開口率が0.1~10%である容器中において50~120℃の温度で乾燥させて、最終ガラス体重量の105~130重量%になるまで乾燥することがよい。

また、この乾燥ゲルの焼結ガラス化はこれを1,200~1,400℃に加熱することによって行なえばよいが、この乾燥ゲルには表面吸着水や残留有機物が含まれているし、目的とする石英ガラスはOH基含有量の少ないものとする必要があるとされるので、このものはその焼結ガラス化に先立って100~300℃に加熱して表面吸着水を脱着したのち、空気雰囲気中で300~500℃に加熱して残留有機物を酸化し、脱炭させ、ついで塩素化剤としてのCl<sub>2</sub>ガス、SOCl<sub>2</sub>ガスの存在下に700~900℃に加熱脱OH処理したのちO<sub>2</sub>ガスなどの酸化剤の存在下に900~1,100℃に加熱して酸化脱塩素処理を行なうことがよいし、これらの熱処理における熱歪みによって割れの発生するのを防止することが必要とされるので

シリカ微粒子を含有するゾル液と混合した混合ゾルをゲル化し湿式ゲルを得、さらにはこれを乾燥して得られる乾燥ゲルが機械的強度の大きいものとなり、このものは乾燥工程、焼結工程で割れることがなく、これはまたそり発露を生じることもないので、このゲルを肉厚の大型品に成形しても透明な石英ガラス部品を再現性よく、容易にかつ効率よく生産することができるという有利性が与えられる。

つぎに本発明の実施例をあげる。

#### 実施例1

##### 1) 酸性加水分解ゾルの製造

テトラエトキシシラン2,400gと無水エタノール672mlとからなる混合液を25℃に保ち、これを激しく攪拌しながらこれに0.04規定の塩酸水208gを加え、2時間激しく攪拌してテトラエトキシシランを加水分解させたのち、攪拌をゆるやかにして密閉状態に40℃で1日間放置したところ、高分子状のポリシロキサンゾルが得られた。

このポリシロキサンゾルはこれからサンプルを

採取してエタノールで種々の濃度に希釈し、その粘度を測定して還元粘度-シリカ濃度のプロットを求めたところ、勾配をもつ直線となったことからこのシリカサンは線状構造のものであることが確認されたが、このものはまたこれを少量取り出して放置したところ、ゲル化前に曳糸性を示した。

## 2) 塩基性加水分解による球状シリカ微粒子懸濁液の製造

テトラエトキシシラン4,940gに無水エタノール26.4g、アンモニア水(NH<sub>3</sub>濃度29重量%) 1,584gおよび水1,714gを混合してこの液温を35℃に保ち、3時間激しく攪拌してテトラエトキシシランを加水分解させたのち、12時間暗所に放置して球状微粒子を安定させ、ロータリーエバポレーターを用いてこの加水分解液に断続的に純水を加えつゝ減圧下でエタノール、水およびアンモニアを留去しながらpHが6.6になるまで濃縮したところ、シリカ濃度が36重量%であり、シリカの平均粒径が0.25μmである球状シリカ微粒子懸濁液が得られた。

## 3) 酸性加水分解ゾルと塩基性加水分解ゾルの混合

何の变形もみられなかった。

この乾燥ゲル10個をマッフル炉に入れ、脱吸着水処理のために空気中において室温から昇温速度30℃/Hrで300℃まで加熱し、この温度で10時間保持したのち、脱炭処理のために空気中において昇温速度30℃/時で300℃から700℃まで加熱し、さらに細孔が開いている状態で表面シラノールの脱水縮合のためにこの温度に20時間保持した。

ついで、このものを別の電気炉に入れ、ヘリウムガス雰囲気下において昇温速度30℃/時で700~1,000℃まで昇温し、この温度に1時間保持したのち、昇温速度30℃/時で1,100℃まで昇温して5時間保持して細孔の開孔化を行なった。

つぎにこのものを昇温速度30℃/時で1,100℃から1,350℃まで昇温し、この温度に5時間保持してガラス化したところ、10.5cmφ×10.6cmφの内厚円筒状の透明な石英ガラス体10個が得られた。

## 実施例2

## およびゲル化

上記した1)で得られた線状ポリシロキサンゾル3,140gと2)で得られた塩基性加水分解球状シリカ微粒子懸濁液3,160gとを氷冷下(5℃)に混合し、攪拌したところ、pHが5.0である混合ゾル液が得られた。

ついで、この混合ゾル液6,300gを20cmφ×30cmHのテフロン製円筒容器に入れて6℃に保ち、密閉して40℃の恒温槽に3日間入れたところ、このものはゲル化、熟成されたが、本実施例では上記した1)~3)の工程によって同一寸法の湿式ゲル体を10個作成した。

## 4) 乾燥、焼結、ガラス化

上記した密閉式テフロン容器の密閉用蓋を開口率が0.5%である蓋と交換した湿性ゲルを収容した容器10個を60℃の恒温槽に移し、その温度で20日間放置したのち、この蓋を開口率が5%のものとし100℃に保持した恒温槽中で3日間乾燥したところ、この間1つのゲル体も割れることがなく、14.4cmφ×14.5cmHの室温でも割れない乾燥ゲル10個が得られ、これらには

## 1) 酸性加水分解ゾルの製造

テトラメトキシシラン5,500gと無水エタノール2.1gとからなる混合液を10℃に保ち、これを激しく攪拌しながらこれに0.02規定の塩酸水1.3gを加え、激しく攪拌して混合液が均一となったところで徐々に昇温して45℃まで上昇させ、その後攪拌をゆるやかにして1日後に攪拌を停止したところ、高分子状のポリシロキサンゾルが得られた。

このポリシロキサンゾルはこれからサンプルを採取してエタノールで種々の濃度に希釈してその粘度を測定して還元粘度-シリカ濃度のプロットを求めたところ、勾配をもつ直線となったことからこのポリシロキサンは線状構造のものであることが確認されたが、このものはまたこれを少量取り出して放置したところゲル化直前に曳糸性を示した。

## 2) 塩基性加水分解による球状シリカ微粒子懸濁液の製造

テトラメトキシシラン9.78kgに無水メタノール94.3g、アンモニア水(NH<sub>3</sub>濃度29重量%)

量%) 6.83 g および水 24.02 g を混合してこの液温を0℃に保ち、3時間激しく攪拌してテトラメトキシシランを加水分解させたのち、12時間暗所に放置して球状微粒子を安定させ、ロータリーエバポレーターを用いてこの加水分解液に断続的に純水を加えつゝ減圧下でメタノール、水およびアンモニアを留去しながら濃縮し、濃縮後0.2規定の塩酸でpHを6.5としたところ、シリカ濃度が36重量%であり、シリカの平均粒径が0.20  $\mu$ mである球状シリカ微粒子懸濁液が得られた。

### 3) 酸性加水分解ゾルと塩基性加水分解ゾルの混合およびゲル化

上記した1)で得られた線状ポリシロキサンゾル 8.400 g と2)で得られた塩基性加水分解球状シリカ微粒子懸濁液 8.580 g とを氷冷下(5℃)に混合し、攪拌したところ、pHが5.5である混合ゾル液が得られた。

ついで、この混合ゾル液を60 cm  $\phi$   $\times$  30 cm HのSUS製円筒容器に入れて5℃に保ち、密閉して40℃の恒温槽に2日間入れたのち、容器中の

で表面シラノールの脱水縮合のためにこの温度に20時間保持した。

ついで、このものを別の電気炉に入れ、ヘリウムガス雰囲気下において昇温速度30℃/時で700~1,000℃まで昇温し、この温度に1時間保持したのち、昇温速度30℃/時で1,100℃まで昇温して5時間保持して細孔の開孔化を行なった。

つぎにこのものを昇温速度30℃/時で1,100℃から1,350℃まで昇温し、この温度に5時間保持してガラス化したところ、32.0 cm  $\phi$   $\times$  3.2 cm Hの肉厚円筒状の透明な石英ガラス体10個が得られた。

### 実施例3

#### 1) 酸性加水分解ゾルの製造

テトラエトキシシラン 903 g と無水エタノール 266 g とからなる混合液を30℃に保ち、これを激しく攪拌しながらこれに0.2規定の塩酸水 82.2 g を加え、混合液が均一になったときに攪拌をゆるやかにして1日放置後、再び激しく攪拌してこれにリン酸トリメチル( $\text{CH}_3\text{O}$ )、

蒸しよう水を除去し、0.2規定の塩酸中に1昼夜静置し、その後塩酸水を除去し、超純水で洗浄したところ、このものはゲル化、熟成された。本実施例では上記した1)~3)の工程によって同一寸法の湿式ゲル体を10個作成した。

#### 4) 乾燥、焼結、ガラス化

上記した密閉式テフロン容器の密閉用蓋を開口率が0.5%である蓋と交換した湿性ゲルを収容した容器10個を60℃の恒温槽に移し、その温度で25日間放置したのち、この蓋を開口率が5%のものとし100℃に保持した恒温槽中で5日間乾燥したところ、この間1つのゲル体も割れることがなく、43.5 cm  $\phi$   $\times$  4.3 cm Hの室温でも割れない乾燥ゲル10個が得られ、これらには何の変形もみられなかった。

この乾燥ゲル10個をマッフル炉に入れ、脱炭素水処理のために空気中において室温から昇温速度30℃/時で300℃まで加熱し、この温度で10時間保持したのち、脱炭素処理のために空気中において昇温速度30℃/時で300℃から700℃まで加熱し、さらに細孔が開いている状態

PO 32.0 g を徐々に加え、ついで0.02規定の塩酸 41.1 g を添加して均一になったところで1日間放置したところ、リンでドーブされた高分子状のポリシロキサンゾルが得られた。

このポリシロキサンゾルはこれからサンプルを採取してエタノールで種々の濃度に希釈して、その粘度を測定して還元粘度-シリカ濃度のプロットを求めたところ、勾配をもつ直線となったことからこのポリシロキサンは線状構造のものであることが確認されたが、このものはまたこれを少量取り出して放置したところゲル化直前に変粘性を示した。

#### 2) 塩基性加水分解による球状シリカ微粒子懸濁液の製造

テトラエトキシシラン 2,594 g、リン酸トリメチル 91.9 g、アンモニア水 876 g 及び無水エタノール 14.6 g、水 947 g の混合物を使用したほかは実施例1の2)と同様に処理ところ、シリカ濃度が36重量%であり、シリカの平均粒径が0.20  $\mu$ mであるリンドーブされた球状シリカ微粒子懸濁液が得られた。



### 3) 酸性加水分解ゾルと塩基性加水分解ゾルの混合およびゲル化

上記した1)で得られたリンドープされた線状ポリシロキサンゾル1.400mlと2)で得られたリンドープされた塩基性加水分解球状シリカ微粒子懸濁液1.750mlとを氷冷下(10℃)に混合し、攪拌したところ、pHが3.5である混合ゾル液が得られたので、これを0.2規定のアンモニア水でpH4.5に調整した。

ついで、この混合ゾル液を20cmφ×10cmHのSUS製円筒容器に入れて5℃に保ち、密閉して40℃の恒温槽に3日間入れたところ、このものはゲル化、熟成されたが本実施例では上記した1)~3)の工程によって同一寸法の湿式ゲル体を10個作成した。

### 4) 乾燥、焼結、ガラス化

上記で得た湿式ゲルを実施例の4)と同様に処理して乾燥ゲルを作ったところ、13.7cmφ×6.9cmHの乾燥ゲルが得られたので、ついでこれを実施例1の4)と同様に焼結してガラス化したところ、10.5cmφ×5.3cmHの内厚円筒状の透明

取り出して放置したところゲル化直前に変性を示した。

### 2) 塩基性加水分解による球状シリカ微粒子懸濁液の製造

テトラエトキシシラン354g、チタンイソプロポキシド161.1g、無水エタノール2,520ml、アンモニア水151mlおよび水163gの混合物を使用し実施例1の2)と同様に処理ところ、シリカ濃度が34.5重量%であり、シリカの平均粒径が0.20μmであるチタンドープされた球状シリカ微粒子懸濁液が得られた。

### 3) 酸性加水分解ゾルと塩基性加水分解ゾルの混合およびゲル化

上記した1)で得られたチタンドープされた線状ポリシロキサンゾル410mlと2)で得られたチタンドープされた塩基性加水分解球状シリカ微粒子懸濁液340mlとを氷冷下(5℃)に混合し、攪拌したところ、pHが4.7である混合ゾル液が得られた。

ついで、この混合ゾル液を15cmφ×20cmHのSUS製円筒容器に入れて5℃に保ち、密閉し

な石英ガラス体10個を割れなど全くないものとして得ることができた。

### 実施例4

#### 1) 酸性加水分解ゾルの製造

テトラエトキシシラン185gと無水エタノール103mlとからなる混合液を20℃に保ち、これを激しく攪拌しながらこれに0.02規定の塩酸水21.3gを加え、混合液が均一になったときに攪拌をゆるやかにして密閉下に2日放置後、再び激しく攪拌しながら0.2規定の塩酸5gを徐々に加え、チタンイソプロポキシドTi(O-iPr)<sub>4</sub>84.0gを徐々に加え、ついで0.02規定の塩酸16.4gを添加して均一な溶液とし、チタンをドープした高分子状のシロキサンゾルが得られた。

このポリシロキサンゾルはこれからサンプルを採取してエタノールで種々の濃度に希釈して、その粘度を測定して還元粘度-シリカ濃度のプロットを求めたところ、勾配をもつ直線となったことからこのポリシロキサンは線状構造のものであることが確認されたが、このものはまたこれを少量

で50℃の恒温槽に3日間入れたところ、このものはゲル化、熟成されたが本実施例では上記した1)~3)の工程によって同一寸法の湿式ゲル体を10個作成した。

#### 4) 乾燥、焼結、ガラス化

上記した密閉式テフロン容器の密閉用蓋を開口率が0.5%である蓋と交換した湿性ゲルを収容した容器10個を70℃の恒温槽に移し、その温度で15日間放置したのち、この蓋を開口率が5%のものとし100℃に保持した恒温槽中で3日間乾燥したところ、この間1つのゲル体も割れることがなく、10.3cmφ×2.9cmHの室温でも割れない乾燥ゲル10個が得られ、これらには何の変形もみられなかった。

ついでこの乾燥ゲルを前記した実施例1の4)と同様に焼結してガラス化したところ、7.3cmφ×2.1cmHの透明な石英ガラス体10個が得られた。

### 比較例1

#### 1) 酸性加水分解ゾルの製造

テトラエトキシシラン2,215gと0.02規

定の塩酸水767gの混合液を激しく攪拌し、加水分解させてゾル液を作り、これからサンプルを採取してこれをエタノールで種々の濃度に希釈して粘度を測定し、還元粘度-シリカ濃度のプロットを求めたところ、このものはシリカ濃度に無関係な一定の還元粘度を示したので、ここに共存するシロキサンは線状のものでないことが確認され、このものはそのX線小角散乱強度の測定値からこのシロキサンはクラスター状の高分子であることが判ったが、これは支糸状を示さなかった。

## 2) 塩基性加水分解状シリカ微粒子懸濁液の合成

前記した実施例1の2)と同様の方法で塩基性加水分解球状シリカ微粒子懸濁液を作った。

## 3) 酸性加水分解ゾルと塩基性加水分解ゾルの混合、ゲル化

上記で得た酸性加水分解ゾルと塩基性加水分解ゾルとを実施例1の3)と同様の方法で混合し、ゲル化して湿式混合ゾルを作った。

## 4) 熟成、乾燥、焼結、ガラス化

つぎに上記で得た湿式混合ゲルを実施例1の4)の方法で乾燥したところ、 $14.2\text{cm} \times 14.3$

このものはまたそのX線小角散乱強度測定値からクラスター状高分子であることが判ったがこのものはゲル化以前に支糸性を示さなかった。

## 2) 塩基性加水分解球状シリカ微粒子懸濁ゾルの調整

前記した実施例4の2)と同様の方法でエトラエトキシシランとチタンイソプロポキシドとの加水分解を行なわせて、チタンでドーブされた球状シリカ微粒子懸濁ゾルを作成した。

## 3) 酸性加水分解ゾルと塩基性加水分解ゾルの混合、ゲル化

前記した酸性加水分解ゾルと塩基性加水分解ゾルを氷点下(5℃)に混合し攪拌したところ、pHが3.5である混合ゾルが得られたので、0.2規定のアンモニア水でpHを4.7に調整し、以下実施例4の3)と同じ方法で同一寸法の湿式ゲル体を10個作成した。

## 4) 乾燥、焼結、ガラス化

上記のようにして作った湿式ゲル体10個を実施例4の4)の方法で乾燥したところ、乾燥工程で3個が割れ、2個にクラックが発生していたので、残りの5個について同様の方法で焼結しガラス化した

ca 8の乾燥ゲル10個が得られたが、これはその内3個が割れており、5個にクラックが発生していた。

そこで、残り2個について実施例1の4)の方法にしたがって焼結してガラス化したところ、1個が結晶体であり、他の1個は発泡体であった。

## 比較例2

### 1) 酸性加水分解ゾルの製造

テトラエトキシシラン185gと無水エタノール103gの混合溶液に0.2規定の塩酸水24gを加え、5℃の温度に保った状態でこれを部分的に加水分解させたのち、これにチタンイソプロポキシド84.0gを加え激しく攪拌してから0.2規定の塩酸水61.5gを加えて加水分解を終了させてゾル液を作った。

つぎにこのゾル液からサンプルを採取し、これをエタノールで種々の濃度に希釈して粘度を測定し、還元粘度-シリカ濃度でプロットを求めたところ、これはシリカ濃度に無関係に一定の還元粘度を示したので、ここに共存しているポリシロキサンは構造が線状のものでないことが確認され、

ところ、2個は結晶体、2個は発泡体となり、1個は透明ガラス体となったがこれもクラックが入っていた。

特許出願人 信越化学工業株式会社

代理人 弁理士 山本 亮

夏井 健

